

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-121653

(43)Date of publication of application : 18.09.1980

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

(21)Application number : 54-029699

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 14.03.1979

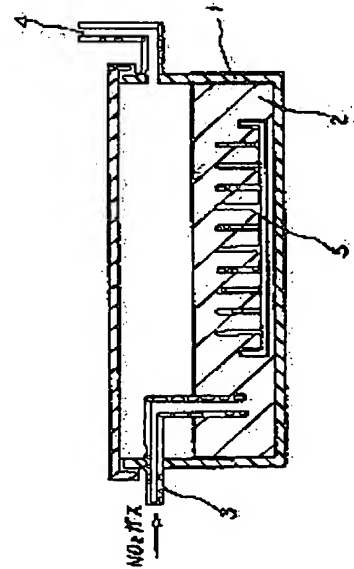
(72)Inventor : SASAKI HIROO
TAKAGI MIKO

(54) METHOD OF TREATING SURFACE OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract

PURPOSE: To form a clean oxide film without pin-hole on a semiconductor substrate such as silicon by introducing and reacting nitrogen dioxide gas into and with hydrogen peroxide to form a mixture solution of nitric acid and hydrogen peroxide and oxidizing the semiconductor substrate with the mixture solution.

CONSTITUTION: A mixture solution of HNO_3 and H_2O_2 is heated, for example, to $50\text{W}60^\circ\text{C}$, a silicon substrate is dipped in the solution to oxidize the surface of the substrate, and an SiO_2 film is formed thereon. For example, H_2O_2 solution 2 is filled in a polyethylene container 1, NO_2 gas is introduced from an inlet 3 into the container 1 to react it partially with H_2O_2 to produce HNO_3 , and the mixture state of H_2O_2 and HNO_3 is formed in the container. The mixture solution is heated with infrared rays to $50\text{W}60^\circ\text{C}$, and silicon substrate 5 is dipped in the solution. Thus, the oxidizing strength of the nitric acid is increased to accelerate the oxidation speed to eliminate pin-hole. Accordingly, it can treat safely a gate film or the like having high withstand voltage of MOSIC in great quantity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—121653

⑤ Int. Cl.³
H 01 L 21/316

識別記号

庁内整理番号
7739—5F

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 半導体基板の表面処理方法

⑮ 特 願 昭54—29699

⑯ 出 願 昭54(1979)3月14日

⑰ 発 明 者 削々木裕雄
川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

⑰ 発 明 者 高木幹夫

川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

⑱ 出 願 人 富士通株式会社

川崎市中原区上小田中1015番地

⑲ 代 理 人 弁理士 松岡宏四郎

明 細 書

1. 発明の名称

半導体基板の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

1. 硝酸と過酸化水素の混液を用いて半導体基板も酸化処理する工程を含むことを特徴とする半導体基板の表面処理方法。

2. 過酸化水素中に二酸化窒素ガスを注入反応せしめて作成した硝酸と過酸化水素の混液を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体基板の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体素子の製造工程における半導体基板の表面処理方法に関する。

従来シリコン(Si)基板の表面処理工程において該シリコン基板表面に清浄なシリコン酸化膜(SiO₂)を生成するために、該シリコン基板を煮沸した硝酸(HNO₃)溶液中で酸化処理する方法がしばしば用いられている。

しかしながら、シリコン基板を単に硝酸中で煮

ゆ処理する方法では、硝酸の酸化力がそれ程強くないので、生成される(SiO₂)膜の厚さも薄くまたピンホールを完全になくすることができない。そのため、その以後の処理をいかに完全に行なっても、IC、LSI等微細パターンでしかも集積度の高い昨今の半導体素子製造のための表面処理方法としては問題があった。特にMOS型半導体素子は、半導体基板の表面に主たる動作領域が設定されるため、電気的特性及び信頼度に及ぼす影響は著しい。

本発明は上記問題点を除去して、十分な厚さを有し、ピンホールのない且つ清浄な酸化膜を生成することができる半導体基板の表面処理方法を提供することを目的とする。

本発明の特徴は、半導体基板の表面処理に際し、硝酸(HNO₃)と過酸化水素(H₂O₂)との混液による酸化処理工程を含むことにある。

また本発明の他の特徴は、過酸化水素(H₂O₂)中に二酸化窒素(NO₂)ガスを注入・反応せしめて硝酸(HNO₃)と過酸化水素(H₂O₂)との混

液となしたる溶液を用いて半導体基板の表面酸化処理を行なうことにある。

以下本発明を実施例により具体的に説明する。

本発明は、従来の硝酸(HNO_3)の煮沸処理方法が酸化力が不十分である事に鑑み、強力な酸化剤である過酸化水素(H_2O_2)を HNO_3 に添加することにより、酸化力を増強しようとするものである。

本発明の一つの実施態様として、 HNO_3 と H_2O_2 の混液は、消浄なポリエチレン製容器に HNO_3 と H_2O_2 を容積比で例えば50:1の割合で注入攪拌したものをを用い、これを50~60〔℃〕に昇温した状態で被処理体のシリコン基板を浸漬し該シリコン基板の表面を酸化処理する。

このように酸化処理により生成される二酸化シリコン(SiO_2)の膜厚は従来の HNO_3 を煮沸して処理する方法に比して約1.5倍となり、またピンホールもなくなり、半導体基板の表面処理方法として非常に有効である。

例えば、前記従来の方法によって硝酸を140

- 3 -

上記問題を解消する手段として本発明にあって更に改善された処理方法をも提供する。かかる改善された処理方法である本発明の第2の実施例を第1図により説明する。

本発明により改善された処理方法は第1図に示すごとく、ポリエチレン製容器1中に予め H_2O_2 液2を収容し、これに二酸化窒素(NO_2)ガスをガス流入口3を通して注入するものである。この結果、注入された NO_2 と H_2O_2 液の一部とが反応して HNO_3 が生成され H_2O_2 液は HNO_3 と H_2O_2 との混液状態となる。この時発生するガス例えば H_2O_2 へ混入されなかった NO_2 ガスは排気口4より排出される。かかるガスの排気を促進するために、所望量の NO_2 導入後、該 NO_2 に代えて窒素(N_2)をガス流入口3あるいは図示されない他のガス流入口から導入してもよい。

次いで、該混液を赤外線加熱等により50~60〔℃〕に調温した後、該混液中に被処理体のシリコン基板5を浸漬して該シリコン基板5に対し表面処理を行なう。

〔℃〕程に加熱し該硝酸中へシリコン基板を10分間浸漬した場合、該シリコン基板表面には70~80〔Å〕の二酸化シリコン膜が形成されたのみであったが、本発明による酸化処理によれば50~60〔℃〕に加熱された HNO_3 - H_2O_2 中にシリコン基板を10分間浸漬した場合は、該シリコン基板表面には100~120〔Å〕の二酸化シリコン膜が形成された。

かかる態様における処理方法は、被処理体であるシリコン基板の処理数は少ない場合は問題ないが、該シリコン基板が直径70~100〔mm〕となって大型化し、しかも多量処理を行なおうとすると薬品の使用量が増大する。

従って、かかる処理薬品の運送量も保管量も増加し取り扱いが問題となる。また HNO_3 は毒性ガスを発生するので薬品瓶からの取り出し等の取り扱いが安全上または衛生上から好ましくない。それに加えて HNO_3 は長期間保存すると収容容器からナトリウム(Na)やカリウム(K)等の不純物が析出して純度を低下させる。

- 4 -

上記本発明の第2の実施例によれば、 HNO_3 は H_2O_2 と NO_2 との反応から生成されるため取り扱いが簡単で、安全上また衛生上の問題もなくなる。更に瓶入りの HNO_3 を準備し、又保存する必要もないため、従来法の如く、NaやKが液中に混合されることもない。

本発明は前記実施例に限定されることなく更に種々変形実施できる。

例えば HNO_3 と H_2O_2 の混合比は、前記実施例では容積比で50:1とした例について説明したが、これに限定されるものではない、その目的に応じて適宜選択すべきものである。

また処理温度も前記実施例ではいずれも50~60〔℃〕としたが、更に高温であってもよく、これまた必要に応じて適宜選択すべきものである。

そのほか、容器の材質形状等も第1図に示す実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

以上説明した如く本発明によれば、硝酸の酸化力が増強されるので、従来の如く硝酸のみを煮沸してシリコン基板を処理する方法に比してその酸

化速度を1.5倍以上とすることができたピンホール_ニの発生もなく、その効果により本発明の処理方法を用いて製作したMOS I Oのゲート酸化膜等の耐圧を向上させることができる。

また本発明の第2の実施例によれば硝酸を保管する必要がないので、薬品の保管量、運搬量が大巾に減少し、また処理の完全な化学処理ボックス内で操作するので衛生上も安全で、従来のような瓶から高濃度の溶液を移し替える必要がない。

そして更に重要なことは該硝酸の生成にあたりその材料として高純度のガスを用いるので不純物の含有が少なく、該硝酸によって処理される半導体素子の歩留り、信頼度を一段と向上させることができ、効果は著しい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例を示す図面であって、過酸化水素に二酸化窒素ガスを注入、反応せしめる装置の要部断面図である。

- 1 ……ポリエチレン製容器 3 ……ガス流入口
2 ……過酸化水素溶液 4 ……排気口

- 7 -

- 8 -

第 1 図

